UNIVERSITÉ DE LAUSANNE – FACULTÉ DES SCIENCES
Laboratoire de Chimie minérale et analytique

Contribution à l'étude du système quaternaire Ca^{++}–K^{+}–H^{+}–NO_3^{-}–H_2O

RÉSUMÉ DE LA THÈSE

présentée

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne
pour l'obtention du grade de docteur ès sciences

par

PIERRE BOCHERENS
Chimiste diplômé

Imprimerie Birkhäuser S.A., Bâle
1962

1961

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546820_0036

UNIVERSITÉ DE LAUSANNE – FACULTÉ DES SCIENCES
Laboratoire de Chimie minérale et analytique

Contribution à l'étude du système quaternaire Ca^{++}–K^{+}–H^{+}–NO_3^{-}–H_2O

RÉSUMÉ DE LA THÈSE

présentée

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne
pour l'obtention du grade de docteur ès sciences

par

PIERRE BOCHERENS
Chimiste diplômé

Imprimerie Birkhäuser S.A., Bâle
1962

UNIVERSITÉ DE LAUSANNE
FACULTÉ DES SCIENCES

Vu le rapport présenté par le jury d'èxamen, composé de MM. les professeurs R. FLATT, directeur de thèse, G. BRUNISHOLZ, et J. de BEAUMONT, doyen, le Conseil de Faculté autorise l'impression de la thèse de

Monsieur PIERRE BOCHERENS

intitulée:

Contribution à l'étude du système quaternaire Ca^{++}–K^{+}–H^{+}–NO_3^{-}–H_2O

Lausanne, le 5 juillet 1961.

Le doyen de la Faculté des Sciences:
J. de BEAUMONT

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Ce tiré à part est un résumé de la thèse dont un texte dactylographié complet peut être consulté à la Bibliothèque Cantonale et Universitaire de Lausanne.

Tiré à part des Helvetica chimica Acta, Volume XLV,
Fascicule I (1962)

A mes Parents et à ma Femme

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Chimie minérale et analytique de l'Université de Lausanne, d'octobre 1958 à juin 1961, sous la direction de

Monsieur le professeur Robert Flatt.

Je tiens à exprimer à Monsieur le professeur Flatt ma vive gratitude pour la bienveillance avec laquelle il a guidé ces recherches et pour tout l'intérêt qu'il y a porté.

Ma reconnaissance va également à Monsieur le professeur Georges Brunisholz, Chef des travaux, pour ses conseils judicieux.

Sur le système ternaire $Ca^{++}-K^{+}-NO_3^{-}-H_2O$

On trouve dans la littérature plusieurs travaux se rapportant au système ternaire Ca^{++}–K^{+}–NO_3^{-}–H_2O. Barbaudy[1]) a étudié ce système à 30°. Le diagramme de solubilité qu'il a établi ne comprend que deux branches de courbes, l'une pour les solutions saturées de $Ca(NO_3)_2,4H_2O$, l'autre pour les solutions saturées de KNO_3. Mais cet auteur n'a pas pu obtenir des solutions saturées simultanément de ces deux sels. Il y a donc une lacune dans son diagramme.

Frowein[2]) a fait l'étude à 0° et 20°. Aucun sel double n'a été obtenu. Les courbes de saturation de $Ca(NO_3)_2,4H_2O$ et de KNO_3 se rencontreraient en un point à 2 sels $Ca(NO_3)_2,4H_2O$ + KNO_3. L'auteur indique pour la composition de ces solutions saturées des deux phases solides ci-dessus les valeurs suivantes (valeurs calculées pour 100 éq.-g de sels dissous):

à 0°	78,9 éq.-% Ca^{++};	21,1 éq.-% K^{+};	299,5 moles H_2O
à 20°	72,9 éq.-% Ca^{++};	27,1 éq.-% K^{+};	235 moles H_2O

De même, selon Hamid & Ram Das[3]), le diagramme de solubilité établi pour 25° ne comprendrait que les courbes de saturation de $Ca(NO_3)_2,4H_2O$ et de KNO_3.

Dans un brevet publié en 1930, la Lonza[4]) revendique la préparation de sels doubles du type $5Ca(NO_3)_2,MNO_3,10H_2O$ où M représente un cation monovalent, tel que Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Rb^{+}, NH_4^{+} ou Tl^{+}.

On connaît plusieurs nitrates doubles de calcium et d'ammonium. Dans une étude consacrée au système ternaire Ca^{++}–NH_4^{+}–NO_3^{-}–H_2O, Fritz[5])[6]) a obtenu, à 25°, comme corps de fond les sels doubles suivants: $5Ca(NO_3)_2,NH_4NO_3,10H_2O$; $Ca(NO_3)_2$, $NH_4NO_3,3H_2O$. On connaît également le sel $Ca(NO_3)_2,NH_4NO_3,2H_2O$[7]) qui, à 25°, ne peut donner que des solutions saturées métastables.

En étudiant le système quaternaire Ca^{++}–NH_4^{+}–H^{+}–NO_3^{-}–H_2O à 25°, Fritz[5])[8]) a encore observé l'apparition, comme phases solides, des sels doubles suivants: $Ca(NO_3)_2,NH_4NO_3(\alpha)$; $Ca(NO_3)_2,NH_4NO_3(\beta)$; $3Ca(NO_3)_2,NH_4NO_3$; $Ca(NO_3)_2$, $2\ NH_4NO_3$.

Etant donné la grande analogie qui existe entre les sels d'ammonium et de potassium, il était à prévoir que le nitrate de calcium peut également former des sels doubles avec le nitrate de potassium. Nous nous sommes donc proposé de reprendre l'étude du

---

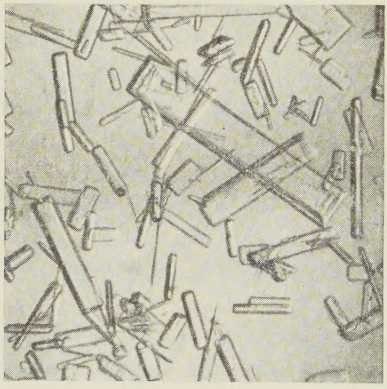
[1]) J. Barbaudy, Rec. Trav. chim. Pays-Bas *42*, 638 (1923).
[2]) F. Frowein, Z. anorg. allg. Chem. *169*, 336 (1928).
[3]) M. A. Hamid & Ram Das, J. Indian chem. Soc. *7*, 881 (1930).
[4]) Lonza, Fr. Pat. 686728, Chem. Zbl. *1930*, II, 3329.
[5]) P. Fritz, Thèse, Berne 1946.
[6]) R. Flatt & P. Fritz, Helv. *33*, 2045 (1950).
[7]) J. Lamberger & R. Pâris, Bull. Soc. chim. France [5] *17*, 546 (1950).
[8]) R. Flatt & P. Fritz, Helv. *34*, 231 (1951).

système ternaire Ca^{++}–K^{+}–NO_3^{-}–H_2O en vue de préparer de tels sels doubles et d'établir des diagrammes de solubilité dans l'intervalle de températures allant de 0° à 50°.

M. JAUNIN (travail de diplôme, Lausanne 1946) s'est occupé de ce système à 25°. Son diagramme de solubilité montre les courbes de saturation de $Ca(NO_3)_2,4H_2O$ et de KNO_3. A cette époque, toutes les tentatives d'obtenir une solution saturée de ces deux phases solides avaient échoué. Il restait une lacune entre les domaines de saturation de ces deux sels simples, comme dans l'étude de BARBAUDY faite à 30°.

SARNOWSKY, KRAWEZIK & ZYGADTO[9]) ont signalé, en 1955, qu'ils ont obtenu un nitrate double de calcium et de potassium de la formule $Ca(NO_3)_2,KNO_3,3H_2O$. Ce sel a été préparé par évaporation lente d'une solution contenant des quantités équivalentes de $Ca(NO_3)_2$ et de KNO_3. Il s'est d'abord formé du KNO_3, qui a été éliminé, puis, par une nouvelle évaporation, le sel double s'est formé. Ces auteurs n'ont pas étudié son domaine de saturation dans le système ternaire Ca^{++}–K^{+}–NO_3^{-}–H_2O.

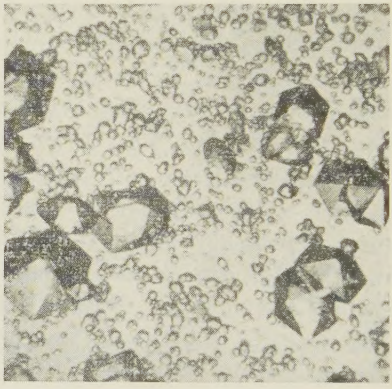
Nous avons préparé ce sel double d'après ces indications et observé la formation d'un sel bien cristallisé (gros prismes monocliniques; voir fig. 1a). Grâce à l'emploi de ce produit comme amorce de cristallisation, nous avons pu établir la courbe de saturation du sel double $Ca(NO_3)_2,KNO_3,3H_2O$ (symbole $D^{1.1.3}$) dans notre système et combler ainsi la lacune signalée ci-dessus.



a

$Ca(NO_3)_2,KNO_3,3H_2O = D^{1.1.3}$

Fig. 1



b

$5Ca(NO_3)_2,KNO_3,10H_2O = D^{5.1.10}$

Dans un de nos essais de saturation fait à 25°, il s'est formé un corps de fond composé de cristaux du sel double $5Ca(NO_3)_2,KNO_3,10H_2O$ (symbole $D^{5.1.10}$). Il s'agissait d'un équilibre de saturation métastable. La solution-mère était sursaturée en $Ca(NO_3)_2$, $4H_2O$ (symbole Ca^4). Ce «pentasel potassique» cristallise, comme le sel double ammonique correspondant, en bipyramides hexagonales (fig. 1b).

Disposant de ce produit, nous l'avons utilisé comme germe de cristallisation pour obtenir des solutions saturées de $D^{5.1.10}$. Par la suite, nous avons constaté que la saturation stable en $D^{5.1.10}$ peut s'obtenir seulement au-dessus de +33°.

[9]) M. SARNOWSKY, J. KRAWEZIK & J. ZYGADTO, Prezemyst Chem. *11*, 171 (1955).

Dans la figure 2 sont reproduits les spectres de diffraction des produits suivants:

I $5Ca(NO_3)_2,KNO_3,10H_2O$ (symbole $D^{5.1.10}$)
II $Ca(NO_3)_2,KNO_3,3H_2O$ (symbole $D^{1.1.3}$)
III KNO_3 (symbole K^0)

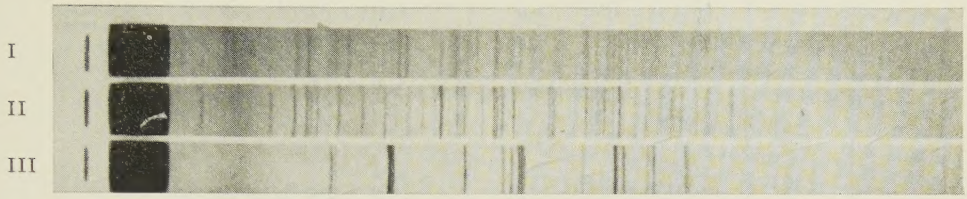


Fig. 2. *Spectres de diffraction*
I: 5 $Ca(NO_3)_2,KNO_3,10H_2O$($D^{5.1.10}$). – II: $Ca(NO_3)_2,KNO_3,3H_2O$ ($D^{1.1.3}$). – III: KNO_3 (K^0)

Les résultats de nos essais de solubilité à 0°, 25°, 35° et 50° sont consignés dans les tableaux I, II, III et IV. Toutes les valeurs sont rapportées à 100 équiv.-g de sels dissous. Les 4 isothermes sont représentées dans la fig. 3.

Tableau I. *Système Ca^{++}–K^+–NO_3^-–H_2O à 0°*

N°	éq.-% Ca^{++}	éq.-% K^+	moles H_2O	phases solides
1	100,0	—	466	
2	93,9	6,1	427	Ca^4
3	90,5	9,5	394	
4	86,2	13,8	359	
5	85,6	14,4	354	$Ca^4 + D^{1.1.3}$
moy.	85,9	14,1	357	
6	78,8	21,2	304	$Ca^4 + K^0$ m.
7	86,6	13,4	354	
8	82,2	17,8	358	$D^{1.1.3}$
9	79,9	20,1	355	
10	79,2	20,8	353	
11	78,3	21,7	350	$D^{1.1.3} + K^0$
moy.	78,7	21,3	351	
12	78,1	21,9	576	
13	76,7	23,3	773	
14	71,9	28,1	1184	
15	69,5	30,5	1349	
16	63,5	36,5	1707	
17	56,4	43,6	2092	
18	47,2	52,8	2506	K^0
19	36,7	63,3	2959	
20	22,3	77,7	3521	
21	—	100,0	4220	
22	—	100,0	4230	
moy.	—	100,0	4225	

m. = saturation métastable.

Tableau II. *Système Ca^{++}–K^{+}–NO_3^{-}–H_2O à 25°*

N°	éq.-% Ca^{++}	éq.-% K^{+}	moles H_2O	phases solides
F 1	100,0	—	338	
23	95,2	4,8	314	
J 1	92,2	7,8	287	
24	91,6	8,4	269	Ca^4
J 2	89,3	10,7	269	
25	86,4	13,6	253	
J 3	86,2	13,8	249	
26	86,2	13,8	247	
27	86,2	13,8	243	$Ca^4 + D^{1.1.3}$
moy.	86,2	13,8	245	
28	85,8	14,2	249	
29	83,9	16,1	252	
30	82,0	18,0	249	
31	79,4	20,6	252	
32	76,7	23,3	250	$D^{1.1.3}$
33	75,0	25,0	247	
34	75,2	24,8	249	
35	72,8	27,2	248	
36	70,3	29,7	239	
37	70,6	29,4	236	$D^{1.1.3} + K^0$
moy.	70,4	29,6	237	
J 4	70,8	29,2	234	K^0 m.
J 5	70,6	29,4	257	
38	66,8	33,2	431	
39	59,1	40,9	648	
40	43,3	56,7	925	
41	40,0	60,0	983	K^0
42	21,7	78,3	1227	
43	9,9	90,1	1352	
44	—	100,0	1473	
45	88,0	12,0	214	
J 6	71,5	28,5	150	$D^{5.1.10}$ m.
J 7	70,6	29,4	143	$D^{5.1.10} + K^0$ m.

F = résultat obtenu par P. Fritz.
J = résultats obtenus par M. Jaunin.
m. = saturation métastable.

Commentaires

a) *Isotherme de 0°*. Le nitrate de potassium est assez peu soluble à basses températures. A 0°, 100 g d'eau dissolvent 13,2 g KNO_3, ce qui correspond à 4225 moles d'eau pour 100 moles de KNO_3 dissous.

La courbe de saturation du KNO_3 (fig. 3) descend de la cote 4225 avec une très forte pente jusqu'à la cote 351, où elle rencontre, à l'abscisse de 21,3 éq.-% K^{+}, la courbe de saturation du $D^{1.1.3}$. Cette dernière, presque horizontale, conduit au point à 2 sels $Ca^4 + D^{1.1.3}$ (14,1 éq.-% K^{+}, 357 moles H_2O).

Tableau III. *Système Ca^{++}–K^+–NO_3^-–H_2O à 35°*

N°	éq.-% Ca^{++}	éq.-% K^+	moles H_2O	phases solides
46	100,0	—	277	Ca^4
47	88,5	11,5	201	Ca^4 m.
48	89,4	10,6	208	
49	89,1	10,9	207	$Ca^4 + D^{5.1.10}$
moy.	89,2	10,8	208	
50	86,6	13,4	200	$D^{5.1.10}$
51	86,2	13,8	193	
52	86,2	13,8	196	$D^{5.1.10} + D^{1.1.3}$
moy.	86,2	13,8	194	
53	86,2	13,8	199	$D^{1.1.3}$
54	76,7	23,3	210	
55	67,5	32,5	193	$D^{1.1.3} + K^0$
56	60,2	39,8	415	
57	48,1	51,9	596	K^0
58	23,0	77,0	854	
59	—	100,0	1015	

m. = saturation métastable.

La ligne de saturation du Ca^4 est sensiblement une droite. Elle se termine à la cote 466 qui correspond à une solution aqueuse de nitrate de calcium contenant 97,7 g $Ca(NO_3)_2$ pour 100 g H_2O.

Dans l'essai N° 6, nous avons atteint la saturation simultanée en Ca^4 et K^0. Cette solution est métastable (sursaturée en $D^{1.1\,3}$).

b) *Isotherme de 25°*. L'augmentation considérable de la solubilité du KNO_3 de 0° à 25° provoque un fort abaissement de la courbe du K^0. Elle part de la cote 1473 et se termine à 237. Le point à 2 sels $D^{1.1.3} + K^0$ est déplacé fortement vers la droite (abscisse 29,6 éq.-% K^+). La ligne du $D^{1.1.3}$ reste sensiblement horizontale, celle du Ca^4 montre la même pente qu'à 0°. Signalons que l'abscisse du point à 2 sels $Ca^4 + D^{1.1.3}$ est peu changée par rapport à celle de 0°.

Les expériences 45 et J 6 ont donné comme corps de fond le «pentasel potassique» $D^{5.1.10}$. La solution J 7 était saturée en $D^{5.1.10}$ et K^0. Les points figuratifs de ces 3 solutions se trouvent au-dessous des courbes de saturation stables (de Ca^4 et de $D^{1.1.3}$). Il s'agit donc de solutions métastables, sursaturées respectivement en Ca^4 (N° 45) et en $D^{1.1.3}$ (J 6 et J 7).

c) *Isotherme de 35°*. En plus des courbes de saturation de Ca^4, $D^{1.1.3}$ et K^0, on voit apparaître un domaine de saturation stable du $D^{5.1.10}$, s'intercalant entre ceux du Ca^4 et $D^{1.1.3}$. Il va du point à 2 sels $Ca^4 + D^{5.1.10}$ à l'abscisse 10,8 éq.-% K^+ au point à 2 sels $D^{5.1.10} + D^{1.1.3}$ à 13,8 éq.-% K^+.

La courbe du $D^{1.1.3}$ montre un faible maximum.

d) *Isotherme de 50°*. Le diagramme de saturation pour 50° est très différent de ceux des températures de 0°, 25° et 35°.

Le nitrate de calcium tétrahydraté fond à 42,7°; il n'existe donc plus comme phase solide à 50°. Par contre, il apparaît le nitrate de calcium trihydraté $Ca(NO_3)_2,3H_2O$ (symbole Ca^3), dans des solutions ne contenant pas de K^+. Ce sel fond à 51,1°. La cote d'eau d'une solution aqueuse saturée à 50° en Ca^3 est 168.

Il suffit d'introduire dans une telle solution une très faible quantité de KNO_3 pour atteindre la saturation en $D^{5.1.10}$. Les coordonnées du point à 2 sels $Ca^3 + D^{5.1.10}$ sont:

99,6 éq.-% Ca^{++}; 0,4 éq.-% K^+; 167 moles H_2O

Tableau IV. *Système Ca^{++}–K^+–NO_3^-–H_2O à 50°*

N°	éq.-% Ca^{++}	éq.-% K^+	moles H_2O	phases solides
60	100,0	—	168	Ca^3
61	99,6	0,4	167	$Ca^3 + D^{5.1.10}$
62	99,3	0,7	175	
63	98,4	1,6	193	
64	98,0	2,0	197	
65	96,8	3,2	203	
66	93,8	6,2	203	
67	92,4	7,6	196	$D^{5.1.10}$
68	90,8	9,2	191	
69	86,5	13,5	179	
70	81,9	18,1	163	
71	80,3	19,7	156	
72	75,7	24,3	134	
73	73,0	27,0	125	
74	74,5	25,5	134	
75	74,2	25,8	129	$D^{5.1.10} + D^{1.1.3}$
moy.	73,9	26,1	129	
76	74,0	26,0	128	
77	69,6	30,4	135	$D^{1.1.3}$
78	67,3	32,7	132	
79	63,6	36,4	123	$D^{1.1.3} + K^0$
80	63,5	36,5	162	
81	62,1	37,9	216	
82	56,6	43,4	304	
83	51,3	48,7	355	
84	47,7	52,3	392	
85	43,3	56,7	431	
86	42,8	57,2	439	K^0
87	35,8	64,2	475	
88	32,6	67,4	503	
89	28,6	71,4	533	
90	16,0	84,0	590	
91	5,7	94,3	633	
92	—	100,0	665	

La ligne de saturation du $D^{5.1.10}$, qui part de ce point, monte d'abord avec une forte pente à un maximum de 203 moles H_2O, puis descend pour se terminer au point à 2 sels $D^{5.1.10} + D^{1.1.3}$ à

73,9 éq.-% Ca^{++}; 26,1 éq.-% K^+; 129 moles H_2O

Cet élargissement du domaine du $D^{5.1.10}$ provoque un rétrécissement considérable de celui du $D^{1.1.3}$, qui s'arrête à

63,6 éq.-% Ca^{++}; 36,4 éq.-% K^+; 123 moles H_2O

Au voisinage du point à 2 sels $D^{1.1.3} + K^0$, la courbe de saturation du K^0 est presque verticale.

Polytherme de saturation de 0° à 50°. La polytherme de saturation du système Ca^{++}–K^+–NO_3^-–H_2O est représentée par un diagramme tridimensionnel. Celui-ci est composé de 5 surfaces appartenant aux solutions saturées respectivement de Ca^4, Ca^3, $D^{5.1.10}$, $D^{1.1.3}$ et K^0.

Les coupes perpendiculaires à l'axe de la température donnent des isothermes. La fig. 3 montre la projection de 4 coupes (pour 0°, 25°, 35° et 50°) sur le plan des axes des éq.-% K^+ et des cotes d'eau.

Nos résultats permettent de construire les lignes à 2 sels suivantes:

$$Ca^4 + D^{1.1.3};\ D^{5.1.10} + D^{1.1.3};\ D^{1.1.3} + K^0$$

A 35°, on rencontre une courbe très courte pour la saturation en $D^{5.1.10}$. Par abaissement de la température, le domaine de saturation du $D^{5.1.10}$ se réduit de plus en plus. L'interpolation

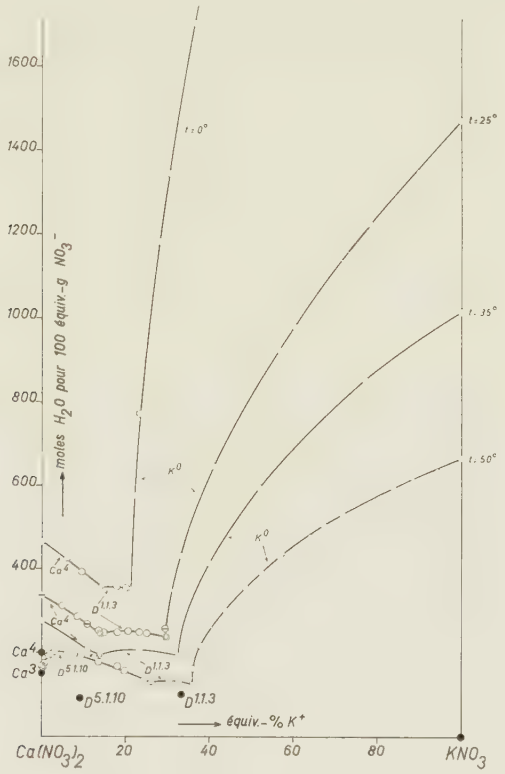


Fig. 3. *Système Ca^{++}–K^+–NO_3^-–H_2O à 0°, 25°, 35° et 50°*

conduit à la conclusion que le domaine de saturation du $D^{5.1.10}$ disparaît à une température de +33° (± 1°). Il y a à cette température un point invariant qui correspond à l'équilibre entre les phases suivantes:

$Ca(NO_3)_2,4H_2O$ solide; $5Ca(NO_3)_2,KNO_3,10H_2O$ solide; $Ca(NO_3)_2,KNO_3,3H_2O$ solide; solution saturée de ces 3 sels.

Pour ce point nous obtenons les coordonnées suivantes:

86,7 équiv.-% Ca^{++}; 13,3 équiv.-% K^+; 198 moles H_2O.

La fig. 3 montre encore que l'abaissement de la température provoque le rapprochement des domaines de saturation de Ca^4 et K^0. Celui du $D^{1.1.3}$ se rétrécit et disparaît à une température inférieure à 0°. L'extrapolation des lignes à 2 sels est facilitée par les résultats de P. HIRSBRUNNER

(Lausanne 1961) qui concernent le système Ca^{++}–K^+–NO_3^-–H_2O à $-10°$. On trouve qu'il existe, à une température d'environ $-20°$ ($\pm 1°$), un autre point invariant correspondant à l'équilibre

$Ca(NO_3)_2,4H_2O$ solide; $Ca(NO_3)_2,KNO_3,3H_2O$ solide; KNO_3 solide; solution saturée de ces 3 sels, et dont les coordonnées sont approximativement:

86 équiv.-% Ca^{++}; 14 équiv.-% K^+; 445 moles H_2O.

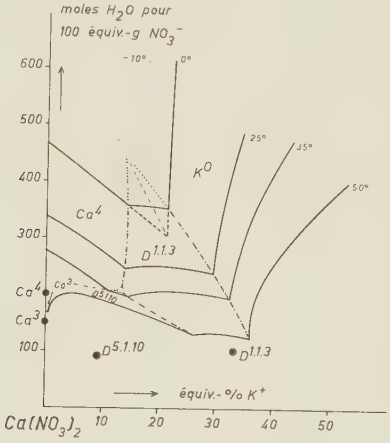


Fig. 4. *Système Ca^{++}–K^+–NO_3^-–H_2O (détail)*

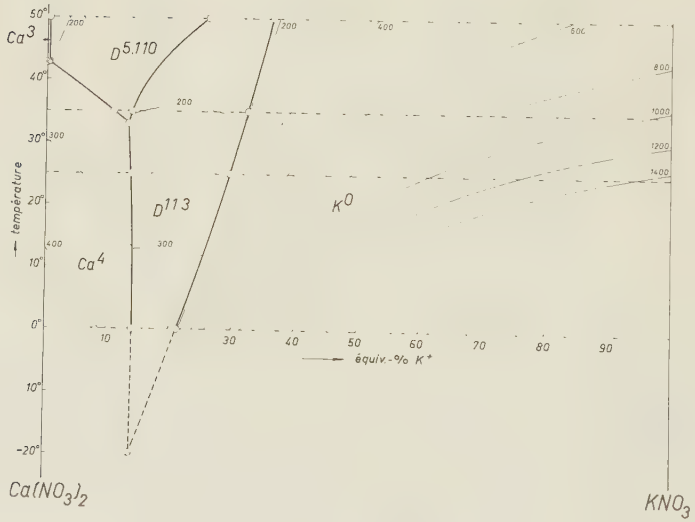


Fig. 5. *Système Ca^{++}–K^+–NO_3^-–H_2O, Polytherme de 0° à 50°*

Dans la fig. 4, nous avons construit les projections des diverses lignes à 2 sels.

La projection de la polytherme sur le plan des axes des éq.-% K^+ et de la température est représentée dans la fig. 5. On reconnaît, en traits gras, les lignes à 2 sels et, en traits fins, des lignes d'égales cotes d'eau («isohydres»).

RÉSUMÉ

1) Les isothermes de saturation du système ternaire Ca^{++}–K^+–NO_3^-–H_2O sont établies pour les températures de 0°, 25°, 35° et 50°.

2) Comme phase solide stable à température ambiante, il existe un sel double de calcium et de potassium de la formule $Ca(NO_3)_2,KNO_3,3H_2O$.

3) A des températures supérieures à 33°, apparaît comme phase solide stable de ce système ternaire un deuxième sel double: $5\,Ca(NO_3)_2$, KNO_3, $10\,H_2O$.

4) La polytherme de saturation entre 0° et 50° est construite. Elle est composée de 5 surfaces de saturation appartenant aux phases solides suivantes: $Ca(NO_3)_2$, $4H_2O$; $Ca(NO_3)_2,3H_2O$; $5Ca(NO_3)_2,KNO_3,10H_2O$; $Ca(NO_3)_2,KNO_3,3H_2O$; KNO_3.

5) Les coordonnées de 2 points invariants sont établies.

Sur le système ternaire K^+ –H^+ –NO_3^- –H_2O

La solubilité du nitrate de potassium dans l'eau varie très fortement avec la température. 100 g d'eau dissolvent à 0° 13,3 g KNO_3, mais cette même quantité d'eau dissout à 100° 247 g KNO_3. L'addition d'acide nitrique à une solution aqueuse saturée de KNO_3 provoque la cristallisation d'une certaine quantité de KNO_3. Cet effet s'explique sans autre par l'action de masse de l'anion nitrate. Mais lorsqu'on ajoute l'acide nitrique en plus forte proportion, on observe la redissolution du KNO_3 primitivement éliminé et la solution devient non-saturée en KNO_3. Le KNO_3 est en effet très facilement soluble dans l'acide nitrique de haute concentration.

La solubilité du KNO_3 dans des mélanges d'eau et d'acide nitrique a été étudiée par plusieurs auteurs. ENGEL[1]), en 1887, a fait des déterminations de solubilité à 0°, puis KAZANTZEV[2]) aux températures de 15°, 30° et 75°. D'autre part, MALQUORI[3]) communique les résultats de 7 déterminations faites à 25°. La courbe de solubilité du KNO_3 qu'on construit, pour 25°, avec les valeurs de ce dernier auteur présente une allure très différente des courbes pour 0° (selon ENGEL) et pour 15°, 30° et 75° (selon KAZANTZEV).

Pour l'étude du système quaternaire Ca^{++}-K^+-H^+-NO_3^--H_2O que nous nous proposions de faire à 25°, nous avions besoin d'indications sûres et précises sur la solubilité de KNO_3 dans des mélanges d'eau et d'acide nitrique à 25°. C'est pourquoi nous avons repris l'étude du système ternaire K^+–H^+–NO_3^-–H_2O, d'abord pour pouvoir construire l'isotherme de 25°, puis pour établir la polytherme de saturation.

Les résultats de nos déterminations de solubilité sont consignées au tableau ci-après. Les valeurs sont calculées pour 100 équiv.-g d'électrolytes dissous.

[1]) R. ENGEL, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. *104*, 911 (1887).

[2]) KAZANTZEV, Trans. Inst. Chem. Reagents *2*, 10 (1923).

[3]) G. MALQUORI, Gazz. chim. ital. *58*, 781 (1928).

Système K^+–H^+–NO_3^-–H_2O à 0°, 25° et 50°

N°	température	composition de la solution			phases solides
		éq.-% K^+	éq.-% H^+	moles H_2O	
21	0°	100,0	–	4220	
22	0°	100,0	–	4230	
moy.	0°	100,0	–	4225	
93	0°	12,8	87,2	729	K^0
94	0°	12,5	87,5	409	
95	0°	24,3	75,7	107,0	
96	0°	31,9	68,1	39,9	
97	0°	32,7	67,3	33,4	K^0 + Trin.
44	25°	100,0	–	1473	
98	25°	71,4	28,6	1342	
99	25°	42,7	57,3	1034	
100	25°	25,7	74,3	663	K^0
101	25°	20,9	79,1	432	
102	25°	22,3	77,7	205	
103	25°	27,0	73,0	108	
104	25°	38,9	61,1	1,2	
92	50°	100,0	–	665	
105	50°	79,6	20,4	646	
106	50°	50,7	49,3	540	
107	50°	35,0	65,0	365	K^0
108	50°	30,1	69,9	163	
109	50°	34,7	65,3	46,5	
110	50°	39,9	60,1	3,4	

$K^0 = KNO_3$; Trin. $= KNO_3,2HNO_3$

Avec les valeurs de ce tableau, nous avons construit les isothermes de 0°, 25° et 50° représentées dans la figure, qui montre également les isothermes de 15°, 30° et 75°, établies d'après les indications de KAZANTZEV. Ces 3 courbes présentent la même forme que celles de 0°, 25° et 50°. Les résultats de ENGEL pour 0° sont également marqués; on voit qu'ils s'alignent bien sur notre courbe de 0°. Par contre, les données de MALQUORI pour 25° ne cadrent point avec nos déterminations. Il y a lieu de ne pas les prendre en considération pour notre étude.

Les 6 isothermes de la figure ont une cote d'eau maxima pour les solutions exemptes de HNO_3. La pente des courbes de saturation en KNO_3 est d'abord faible, puis elle s'accentue de plus en plus. Toutes les courbes montrent un surplomb, et, à l'exception de la ligne de 0°, aboutissent à la cote zéro à une abscisse comprise entre 58 et 61 équiv.-% HNO_3. La solubilité de KNO_3 dans l'acide nitrique ne varie donc que peu avec la température.

100 g HNO_3 anhydre dissolvent:

à	0°	15°	25°	30°	50°	75°
g KNO_3	97[4])	100[5])	102[5])	103[5])	108[5])	116[5])

Il existe un nitrate acide de potassium de formule $KNO_3,2HNO_3$ («trinitrate»). Ce composé fond à 19–20°. KAZANTZEV n'a pas étudié son domaine de saturation. Par contre, ENGEL indique

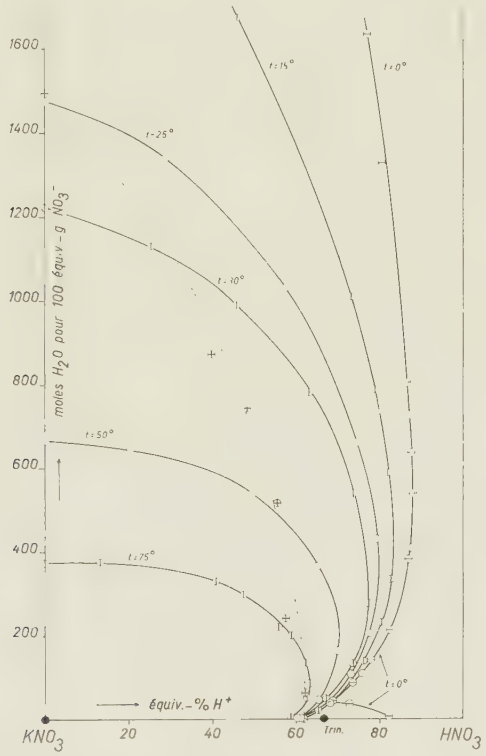
[4]) Saturation métastable, solution sursaturée en $KNO_3,2HNO_3$.

[5]) Saturation stable.

la composition de deux solutions saturées de ce sel. Nous avons déterminé les coordonnées d'une solution saturée simultanément, à 0°, en KNO_3 et trinitrate. Elles sont:

32,7 équiv.-% K^+; 67,3 équiv.-% H^+; 33,4 moles H_2O.

Partant de ce point, la ligne de saturation du trinitrate évolue presque horizontalement, puis elle descend et atteint la cote zéro à 83 éq.-% HNO_3.



Système K^+–H^+–NO_3^-–H_2O

○ nos valeurs à 0°, 25° et 50°
⊖ valeurs obtenues par ENGEL à 0°
① valeurs obtenues par KAZANTZEV à 15°, 30° et 75°
⊕ valeurs obtenues par MALQUORI à 25°
◎ point à 2 sels
● points représentatifs des phases solides

RÉSUMÉ

1) Nous avons étudié la solubilité du nitrate de potassium dans des mélanges d'eau et d'acide nitrique aux températures de 0°, 25° et 50°.

2) Les isothermes de saturation du système ternaire K^+–H^+–NO_3^-–H_2O sont établies pour ces trois températures.

Le système quaternaire $Ca^{++} - K^+ - H^+ - NO_3^- - H_2O$ à 25°

Dans un mémoire précédent[1]) consacré au système Ca^{++}–K^+–NO_3^-–H_2O, nous avons indiqué que le nitrate de calcium et le nitrate de potassium peuvent former des sels doubles. Les composés suivants ont été obtenus:

$5\,Ca(NO_3)_2, KNO_3, 10H_2O$	(symbole $D^{5.1.10}$)
$Ca(NO_3)_2, KNO_3, 3H_2O$	(symbole $D^{1.1.3}$)

Leurs domaines de saturation entre $-20°$ et $+50°$ ont été établis dans le système ternaire.

Le premier de ces sels doubles renferme 15,0% N et 4,3% K_2O (rapport $N : K_2O = 1:0{,}3$), et le deuxième, 13,2% N et 14,8% K_2O (rapport $N : K_2O = 1:1{,}1$). La fabrication de ces nitrates doubles peut présenter un certain intérêt en vue de leur utilisation comme engrais mixtes.

Une étude sur le système quaternaire Ca^{++}–NH_4^+–H^+–NO_3^-–H_2O exécutée par Fritz[2])[3]) a montré qu'il existe, outre les sels doubles $5Ca(NO_3)_2,NH_4NO_3,10H_2O$ et $Ca(NO_3)_2,NH_4NO_3,3H_2O$ analogues aux deux sels potassiques ci-dessus, encore d'autres nitrates doubles de calcium et d'ammonium, tels que $Ca(NO_3)_2,NH_4NO_3$, $3Ca(NO_3)_2,NH_4NO_3$ et $Ca(NO_3)_2,2NH_4NO_3$. Ces derniers composés n'ont été obtenus, à 25°, qu'en présence d'acide nitrique libre.

Il était intéressant de connaître l'influence de l'acide nitrique sur la formation et la stabilité des divers nitrates doubles de calcium et de potassium. C'est pourquoi nous avons fait une étude approfondie de la solubilité dans le système quaternaire Ca^{++}–K^+–H^+–NO_3^-–H_2O, dans le but de construire son diagramme de solubilité pour 25°.

Nous nous sommes d'abord occupés des systèmes ternaires limites.

On trouve dans les deux publications précédentes toutes les indications utiles pour l'établissement des isothermes de saturation de 25° des systèmes ternaires Ca^{++}–K^+–NO_3^-–H_2O[1]) et K^+–H^+–NO_3^-–H_2O[4]).

En ce qui concerne le système ternaire Ca^{++}–H^+–NO_3^-–H_2O, nous disposions des données numériques établies par Fritz[2])[5]). Le tableau I donne les coordonnées des points invariants de l'isotherme de 25°.

Remarque: Dans tous les tableaux qui suivent, les coordonnées sont calculées pour 100 équiv.-g d'électrolytes dissous.

Relevons que la ligne de saturation du $Ca(NO_3)_2,4H_2O$ présente un surplomb au voisinage du point E (voir fig. 3, Helv. *33*, 2048 (1950)).

[1]) R. Flatt & P. Bocherens, Helv. *45*, 187 (1962).
[2]) P. Fritz, Thèse, Berne 1946.
[3]) R. Flatt & P. Fritz, Helv. *34*, 231 (1951).
[4]) R. Flatt & P. Bocherens, Helv. *45*, 195 (1962).
[5]) R. Flatt & P. Fritz, Helv. *33*, 2045 (1950).

Tableau I. *Système Ca^{++}–H^+–NO_3^-–H_2O à 25°* (selon FRITZ[2)5)])

Points invariants	éq.-% Ca^{++}	éq.-% H^+	moles H_2O	phases solides
A	100,0	–	338	$Ca(NO_3)_2, 4H_2O$
E	44,8	55,2	186	$Ca(NO_3)_2, 4H_2O + Ca(NO_3)_2, 3H_2O$
F	31,6	68,4	154	$Ca(NO_3)_2, 3H_2O + Ca(NO_3)_2, 2H_2O$
G	10,8	89,2	120	$Ca(NO_3)_2, 2H_2O + Ca(NO_3)_2$ anhydre

Lorsque nous commencions l'étude de «l'intérieur» du système quaternaire, nous savions que nous rencontrerions, sans doute possible, les phases solides suivantes:

$Ca(NO_3)_2, 4H_2O$ (symbole Ca^4)
$Ca(NO_3)_2, 3H_2O$ (symbole Ca^3)
$Ca(NO_3)_2, 2H_2O$ (symbole Ca^2)
$Ca(NO_3)_2$ anhydre (symbole Ca^0)
$Ca(NO_3)_2, KNO_3, 3H_2O$ (symbole $D^{1.1.3}$)
KNO_3 (symbole K^0)

Il était à prévoir que le sel

$5Ca(NO_3)_2, KNO_3, 10\,H_2O$ (symbole $D^{5.1.10}$)

devait apparaître comme phase solide dans des solutions contenant, outre les nitrates de Ca^{++} et de K^+, une certaine quantité d'acide nitrique libre. En étudiant le système quaternaire Ca^{++}–NH_4^+–H^+–NO_3^-–H_2O, FRITZ avait, en effet, trouvé que le domaine du sel double $5\,Ca(NO_3)_2, NH_4NO_3, 10\,H_2O$, qui n'est que très petit dans le système ternaire des sels neutres, augmente considérablement par l'addition de HNO_3. Nous avons donc admis que, dans notre système, l'acide nitrique favoriserait également la formation du sel potassique correspondant, ce qui, par la suite, s'est révélé exact.

Les recherches concernant le système quaternaire «ammonique» ont encore montré qu'il existe un nitrate double de calcium et d'ammonium anhydre de formule $Ca(NO_3)_2, NH_4NO_3$, dont le domaine de saturation succède à celui du sel double trihydraté $Ca(NO_3)_2, NH_4NO_3, 3H_2O$ lorsque l'acidité du solvant augmente.

Etant donné la grande analogie entre les sels de potassium et d'ammonium, nous avons pensé que nous trouverions un domaine de saturation d'un sel double potassique analogue de la formule $Ca(NO_3)_2, KNO_3$. Toutes nos expériences entreprises en vue d'obtenir ce sel n'ont donné que des résultats négatifs. Par contre, nous avons observé la formation d'un autre sel double anhydre pour lequel la formule

$3Ca(NO_3)_2, KNO_3$ (symbole $D^{3.1.0}$)

a été établie. L'existence d'un sel ammonique $3Ca(NO_3)_2, NH_4NO_3$ a été constatée par FRITZ, mais à 25° ce sel ne peut donner que des solutions métastables sursaturées en $Ca(NO_3)_2, NH_4NO_3$.

Le nitrate de potassium étant beaucoup moins soluble que le nitrate d'ammonium, nous devions prévoir des différences considérables dans le domaine de saturation du KNO_3 par rapport à celui du NH_4NO_3 du système ammonique correspondant.

Nos premières expériences concernaient les lignes à 2 sels $Ca^4 + D^{1.1.3}$ et $D^{1.1.3} + K^0$. Dans le domaine de faible acidité, il était assez facile de composer des charges qui conduisaient à des solutions saturées de deux phases solides. En suivant la ligne

$Ca^4 + D^{1.1.3}$ vers l'intérieur du système, nous avons rencontré le point à 3 sels $Ca^4 + D^{5.1.10} + D^{1.1.3}$. Nous avons ensuite établi la ligne à 2 sels $Ca^4 + D^{5.1.10}$ jusqu'au point à 3 sels $Ca^4 + Ca^3 + D^{5.1.10}$, situé au voisinage immédiat du point à 2 sels $Ca^4 + Ca^3$ du système limite Ca^{++}–H^+–NO_3^-–H_2O.

L'établissement de la ligne à 2 sels $D^{1.1.3} + K^0$ a présenté bien plus de difficultés et nous a conduits à des résultats inattendus.

Jusqu'à une acidité de 18 équiv.-% H^+, l'allure de cette courbe est tout à fait normale. En augmentant l'acidité, on s'aperçoit que cette ligne passe dans une région surplombante du K^0. Nous avons ensuite cherché le point à 3 sels qui termine la ligne $D^{1.1.3} + K^0$. Contrairement à ce que nous pensions, nous avons trouvé que cette ligne s'arrête en un point qui représente une solution simultanément saturée en $D^{5.1.10} + D^{1.1.3} + K^0$.

En étudiant la ligne à 2 sels $D^{5.1.10} + D^{1.1.3}$, nous avons constaté que, partant du point à 3 sels $Ca^4 + D^{5.1.10} + D^{1.1.3}$, elle s'éloigne de plus en plus du système ternaire Ca^{++}–H^+–NO_3^-–H_2O et diminue ainsi la largeur de la surface du $D^{1.1.3}$. La ligne change assez brusquement de direction et évolue vers le sommet du triangle représentant le KNO_3. Elle atteint finalement la surface de saturation du K^0 et limite ainsi le domaine de saturation du $D^{1.1.3}$.

Lorsque nous avons constaté l'inexistence du sel $D^{1.1.0}$ prévu et l'apparition du sel double $3Ca(NO_3)_2, KNO_3$ ($D^{3.1.0}$), nous avons dû nous occuper des lignes à 2 sels entourant la surface de ce sel. Il s'agissait des lignes suivantes:

$$D^{3.1.0} + K^0; D^{3.1.0} + D^{5.1.10}; D^{3.1.0} + Ca^0.$$

Le fait que ces lignes se situent, en partie, sous le surplomb du K^0 a rendu l'étude de cette région particulièrement difficile. Un grand nombre d'essais de solubilité était nécessaire pour l'établissement exact du trajet de ces lignes à 2 sels.

Finalement, nous nous sommes encore occupés des lignes à 2 sels

$$D^{5.1.10} + Ca^3; D^{5.1.10} + Ca^2; D^{5.1.10} + Ca^0,$$

qui délimitent la surface de saturation du $D^{5.1.10}$ en direction du système ternaire Ca^{++}–H^+–NO_3^-–H_2O.

Pour connaître la forme des diverses surfaces de saturation, nous avons complété notre étude par des essais de saturation qui nous ont donné des solutions saturées d'une seule phase solide. En particulier nous avons fait une série de coupes perpendiculaires au plan du triangle de base dans le domaine de saturation de K^0. Nous avons pu ainsi construire des isohydres dans cette surface dont la forme est d'un type peu courant.

Les résultats de nos recherches sont consignés dans les tableaux II, III et IV.

Le tableau II donne les coordonnées des points invariants de l'isotherme de 25°. Dans la plupart des cas, les résultats sont les moyennes de plusieurs essais, dont nous indiquons le détail dans le tableau III.

Les valeurs se rapportant aux diverses lignes à 2 sels sont consignées dans le tableau III. Pour les lignes très courtes, les indications se limitent aux coordonnées des points à 3 sels qui marquent le début et la fin de la ligne.

Dans le tableau IV, nous avons réuni toutes les données concernant les solutions saturées d'une seule phase solide.

Tableau II. *Système Ca^{++}–K^+–H^+–NO_3^-–H_2O à 25°. Points invariants de l'isotherme*

Solutions saturées de 1 phase solide des systèmes binaires limites.
Solutions saturées de 2 phases solides des systèmes ternaires limites.
Solutions saturées de 3 phases solides du système quaternaire.

Points invariants	éq.-% Ca^{++}	éq.-% K^+	éq.-% H^+	moles H_2O	phases solides
A	100,0	–	–	338	Ca^4
B	–	100,0	–	1473	K^0
C	86,2	13,8	–	245	$Ca^4 + D^{1.1.3}$
D	70,4	29,6	–	237	$D^{1.1.3} + K^0$
E	44,8	–	55,2	186	$Ca^4 + Ca^3$
F	31,6	–	68,4	154	$Ca^3 + Ca^2$
G	10,8	–	89,2	120	$Ca^2 + Ca^0$
H	63,7	11,4	24,9	206	$Ca^4 + D^{5.1.10} + D^{1.1.3}$
I	44,5	0,1	55,4	187	$Ca^4 + Ca^3 + D^{5.1.10}$
K	30,8	0,4	68,8	147	$Ca^3 + Ca^2 + D^{5.1.10}$
L	10,1	0,1	89,8	128	$Ca^2 + Ca^0 + D^{5.1.10}$
M	26,1	34,3	39,6	52,2	$D^{5.1.10} + D^{3.1.0} + K^0$
N	23,5	34,2	42,3	57,0	$D^{5.1.10} + D^{1.1.3} + K^0$
O	3,2	5,6	91,2	89,4	$Ca^0 + D^{5.1.10} + D^{3.1.0}$

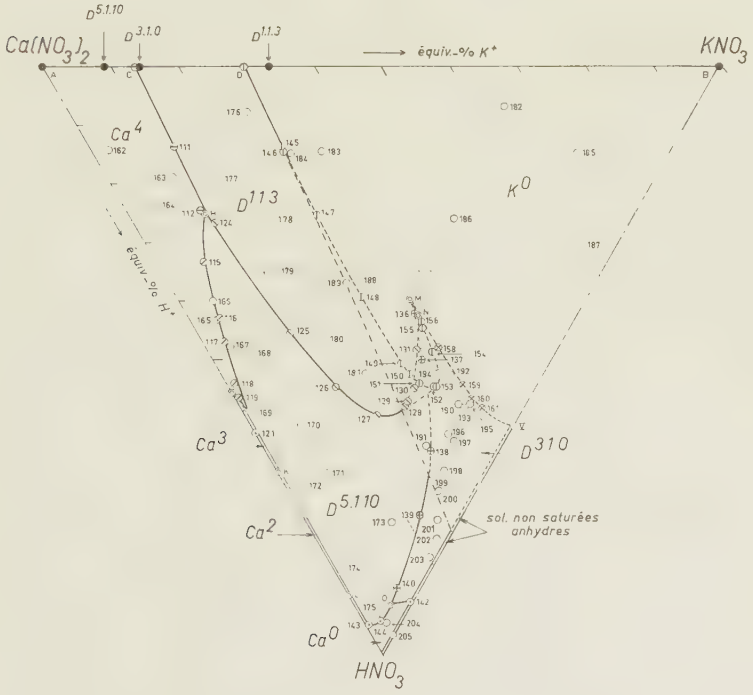


Fig. 1. *Système Ca^{++}–K^+–H^+–NO_3^-–H_2O à 25°.*
Points figuratifs des solutions saturées et lignes à 2 sels

Tableau III. *Système Ca^{++}–K^+–H^+–NO_3^-–H_2O à 25°.*
Solutions saturées simultanément de 2 ou de 3 phases solides

Points invariants	N°	éq.-% Ca^{++}	éq.-% K^+	éq.-% H^+	moles H_2O	phases solides
		a) Ligne à 2 sels $Ca^4 + D^{1.1.3}$ (relie les points invariants C et H)				
	26	86,2	13,8		247	
	27	86,2	13,8		243	
C	moy.	86,2	13,8		245	$Ca^4 + D^{1.1.3}$
	111	73,9	12,6	13,5	233	
	112	64,7	11,0	24,3	205	
	113	63,6	11,3	25,1	205	
	114	63,9	11,5	24,6	206	$Ca^4 + D^{5.1.10} + D^{1.1.3}$
H	moy.	63,7	11,4	24,9	206	
		b) Ligne à 2 sels $Ca^4 + D^{5.1.10}$ (relie les points invariants H et I)				
	115	59,7	7,1	33,2	222	
	116	52,5	4,8	42,7	217	
	117	49,9	3,6	46,5	217	$Ca^4 + D^{5.1.10}$
	118	44,8	1,3	53,9	209	
	119	43,0	0,8	56,2	199	
I	120	44,5	0,1	55,4	187	$Ca^4 + Ca^3 + D^{5.1.10}$
		c) Ligne à 2 sels $Ca^4 + Ca^3$ (relie les points invariants E et I)				
E	F 8	44,8		55,2	186	$Ca^4 + Ca^3$
		d) Ligne à 2 sels $Ca^3 + D^{5.1.10}$ (relie les points invariants I et K)				
	121	37,7	0,2	62,1	172	$Ca^3 + D^{5.1.10}$
K	122	30,8	0,4	68,8	147	$Ca^3 + Ca^2 + D^{5.1.10}$
		e) Ligne à 2 sels $Ca^3 + Ca^2$ (relie les points invariants F et K)				
F	F 13	31,6	-	68,4	154	$Ca^3 + Ca^2$
		f) Ligne à 2 sels $Ca^2 + D^{5.1.10}$ (relie les points invariants K et L)				
L	123	10,1	0,1	89,8	128	$Ca^2 + Ca^0 + D^{5.1.10}$
		g) Ligne à 2 sels $Ca^2 + Ca^0$ (relie les points invariants G et L)				
G	F 17	10,8	-	89,2	120	$Ca^2 + Ca^0$
		h) Ligne à 2 sels $D^{5.1.10} + D^{1.1.3}$ (relie les points invariants H et N)				
	124	61,3	12,0	26,7	200	
	125	40,9	13,8	45,3	179	
	126	29,6	16,0	54,4	155	
	127	21,0	19,7	59,3	128	$D^{5.1.10} + D^{1.1.3}$
	128	17,8	24,4	57,8	94,9	
	129	17,8	25,2	57,0	92,6	
	130	17,9	27,3	54,8	80,9	
	131	21,8	31,0	48,2	64,6	

F = résultats obtenus par FRITZ[2)5)]

Tableau III (suite)

Points invariants	N°	éq.-% Ca^{++}	éq.-% K^+	éq.-% H^+	moles H_2O	phases solides
	132	23,3	34,3	42,4	56,9	$D^{5.1.10} + D^{1.1.3} + K^0$
	133	23,0	34,2	42,8	57,9	
	134	24,1	34,3	41,6	56,2	
N	moy.	23,5	34,2	42,3	57,0	
		i) Ligne à 2 sels $D^{5.1.10} + K^0$ (relie les points invariants N et M)				
M	135	26,1	34,3	39,6	52,2	$D^{5.1.10} + D^{3.1.0} + K^0$
		k) Ligne à 2 sels $D^{5.1.10} + D^{3.1.0}$ (relie les points invariants M et O)				
	136	24,1	33,8	42,1	54,2	$D^{5.1.10} + D^{3.1.0}$
	137	19,2	30,9	49,9	57,6	
	138	10,1	24,5	65,4	69,5	
	139	6,3	17,6	76,1	77,1	
	140	3,6	7,9	88,5	86,6	
O	141	3,2	5,6	91,2	89,4	$Ca^0 + D^{5.1.10} + D^{3.1.0}$
		l) Ligne à 2 sels $Ca^0 + D^{3.1.0}$ (relie les points invariants O et III)				
	142	0,4	8,7	90,9	44,7	$Ca^0 + D^{3.1.0}$
		m) Ligne à 2 sels $Ca^0 + D^{5.1.10}$ (relie les points invariants L et O)				
	143	4,6	0,8	94,6	104	$Ca^0 + D^{5.1.10}$
	144	3,2	2,9	93,9	90,3	
		n) Ligne à 2 sels $D^{1.1.3} + K^0$ (relie les points invariants D et N)				
	36	70,3	29,7	–	239	
	37	70,6	29,4	–	236	
D	moy.	70,4	29,6	–	237	
	145	58,0	28,5	13,5	226	$D^{1.1.3} + K^0$
	146	57,2	28,1	14,7	224	
	147	47,0	27,9	25,1	217	
	148	33,4	27,4	39,2	192	
	149	21,9	27,6	50,5	156	
	150	19,8	27,9	52,3	145	
	151	17,5	28,6	53,9	127	
	152	15,1	30,5	54,4	93,1	
	153	14,9	30,9	54,2	89,3	
	154	18,3	33,2	48,5	64,2	
	155	21,7	33,7	44,6	59,8	
	156	22,6	34,0	43,4	58,7	
	157	24,9	34,2	40,9	57,2	$D^{1.1.3} + K^0 m.$
		o) Ligne à 2 sels $D^{3.1.0} + K^0$ (relie les points invariants M et IV)				
	158	17,7	34,6	47,7	47,5	$D^{3.1.0} + K^0$
	159	11,0	34,9	54,1	37,1	
	160	8,5	34,9	56,6	34,9	
	161	6,3	35,5	58,2	31,4	

m. = saturation métastable

Tableau IV. *Système Ca^{++}–K^+–H^+–NO_3^-–H_2O à 25°. Solutions saturées d'une phase solide*

N°	éq.-% Ca^{++}	éq.-% K^+	éq.-% H^+	moles H_2O	phase solide
	a) Solutions saturées de Ca^4				
162	83,1	2,8	14,1	305	
163	71,4	9,8	18,8	246	
164	71,4	5,0	23,6	270	Ca^4
165	52,7	4,3	43,0	222	
	b) Solutions saturées de $D^{5.1.10}$				
166	55,0	5,1	39,9	222	
167	48,6	3,9	47,5	216	
168	44,8	6,4	48,8	209	
169	39,3	1,9	58,8	204	
170	31,4	7,7	60,9	192	
171	23,4	7,5	69,1	176	$D^{5.1.10}$
172	26,0	3,0	71,0	193	
173	9,9	12,9	77,2	125	
174	13,2	1,8	85,0	160	
175	4,2	2,6	93,2	103	
	c) Solutions saturées de $D^{1.1.3}$				
176	66,1	26,3	7,6	237	
177	64,4	16,6	19,0	243	
178	49,4	24,7	25,9	224	
179	48,2	17,0	34,8	221	$D^{1.1.3}$
180	35,3	18,5	46,2	196	
181	26,3	21,5	52,2	174	
	d) Solutions saturées de K^0				
182	28,5	64,8	6,7	1084	
183	51,6	34,0	14,4	530	
184	56,1	29,2	14,7	325	
185	13,7	71,6	14,7	1215	
186	26,4	47,7	25,9	912	
187	5,3	64,3	30,4	1235	
188	35,2	28,4	36,4	476	
189	36,9	26,4	36,7	249	K^0
190	10,0	32,7	57,3	763	
191	11,2	24,4	64,4	487	
192*	13,8	33,8	52,4	52,2	
193*	8,9	33,1	58,0	56,1	
104*	–	38,9	61,1	1,2	

*) Les essais n° 192, 193 et 104 ont donné des solutions situées sous le surplomb du K^0.

Tableau IV (suite)

N°	éq.-% Ca^{++}	éq.-% K^+	éq.-% H^+	moles H_2O	phase solide
	c) Solutions saturées de $D^{3.1.0}$				
194	15,5	32,3	52,2	52,2	
195	8,3	34,3	57,4	38,4	
196	9,0	28,4	62 6	56,1	
197	7,5	28,8	63,7	51,1	
198	6,6	24,7	68,7	59,4	
199	5,7	22,2	72,1	61,9	$D^{3.1.0}$
200	1,6	26,1	72,3	28,1	
201	3,2	19,8	77,0	60,4	
202	1,9	17,9	80,2	56,6	
203	1,3	15,4	83,3	51,4	
	f) Solutions saturées de Ca^0				
204	2,1	3,7	94,2	84,6	Ca^0
205	0,1	3,5	96,4	44,7	

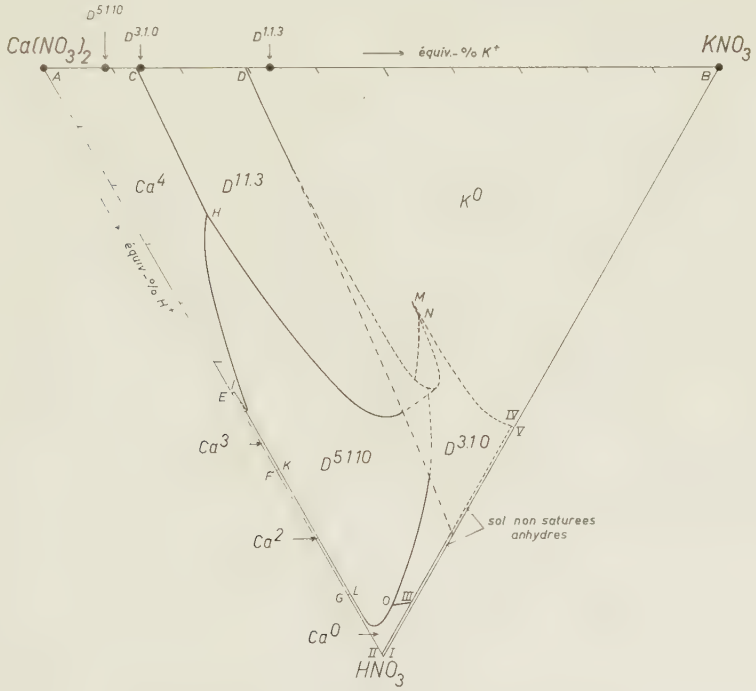


Fig. 2. *Système Ca^{++}–K^+–H^+ ·NO_3^-–H_2O à 25°.*
Projection des surfaces de saturation et des lignes à 2 sels

Remarque: Les essais n° 23 à 45 et 98 à 104 concernent les systèmes ternaires limites (voir Helv. *45*, 187, 195 (1961)); les n^{os} 111 à 205 l'intérieur du système quaternaire.

A l'aide des valeurs des tableaux II, III et IV et des données concernant les systèmes ternaires limites, nous avons construit les diagrammes de solubilité représen-

tés dans les fig. 1, 2, 3 et 4. Nous disposions au total des résultats de 132 essais de saturation exécutés par nous-même, ainsi que de ceux de FRITZ se rapportant au système ternaire Ca^{++}–H^+–NO_3^-–H_2O.

Dans les figures 1, 2, 3 et 4, les signes suivants sont utilisés:

- ○ Points figuratifs des solutions saturées d'une phase solide
- ⊖ Points figuratifs des solutions saturées de Ca^4 et $D^{1.1.3}$
- ⊘ Points figuratifs des solutions saturées de Ca^4 et $D^{5.1.10}$
- ⊘ Points figuratifs des solutions saturées de $D^{5.1.10}$ et $D^{1.1.3}$
- ⊕ Points figuratifs des solutions saturées de $D^{1.1.3}$ et K^0
- ⊕ Points figuratifs des solutions saturées de $D^{5.1.10}$ et $D^{3.1.0}$
- ⊗ Points figuratifs des solutions saturées de $D^{3.1.0}$ et K^0
- ⊙ Points figuratifs des solutions saturées de Ca^3 et $D^{5.1.10}$, Ca^0 et $D^{5.1.10}$, Ca^0 et $D^{3.1.0}$
- ◎ Points figuratifs des solutions saturées de 3 phases solides
- ● Points figuratifs des phases solides

——— Lignes à 2 sels visibles
- - - - - - Lignes à 2 sels sous un surplomb
· · · · · · Lignes à 2 sels sous deux surplombs
—·—·— Lignes de surplomb
——— } Isohydres

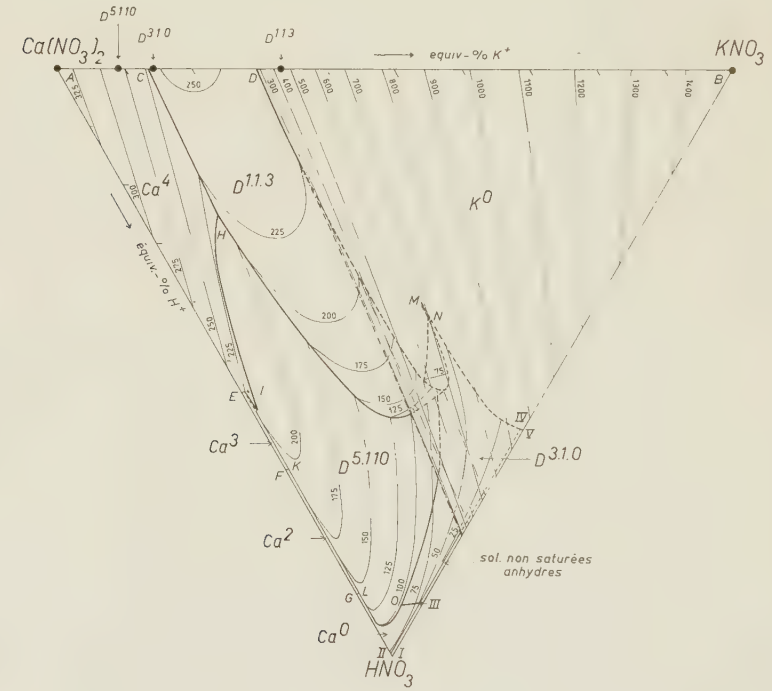


Fig. 3. *Système Ca^{++}–K^+–H^+–NO_3^-–H_2O à 25°.*
Lignes à 2 sels et isohydres

Commentaires

Le diagramme de solubilité du système quaternaire Ca^{++}–K^+–H^+–NO_3^-–H_2O, établi pour la température de 25°, est composé de 9 régions. Elles sont, dans l'ordre de l'importance de leur projection sur le triangle de base:

Surface de saturation du K^0	61,0%	% de la surface du triangle de base
Surface de saturation du $D^{1.1.3}$	18,2%	
Surface de saturation du $D^{5.1.10}$	17,9%	
Surface de saturation du Ca^4	9,9%	
Surface de saturation du $D^{3.1.0}$	5,8%	
Surface de saturation du Ca^0	0,5%	
	113,3%	
Surface de saturation du Ca^2	moins de 0,5%	
Surface de saturation du Ca^3		
Surface des solutions anhydres non saturées		

La somme dépasse 100% car, à cause des surplombs, certaines parties du triangle appartiennent à plusieurs surfaces de saturation.

Surface de saturation du KNO_3. Le nitrate de potassium est de beaucoup le sel le moins soluble parmi les phases solides du système étudié. Sa cote d'eau atteint la valeur maxima de 1473 au-dessus du point figuratif du KNO_3 solide. En direction du point figuratif du HNO_3, la pente de la surface de saturation du K^0 est d'abord faible, puis elle augmente de plus en plus pour atteindre une région de surplomb. La surface se replie et arrive à la cote zéro à 61 éq.-% K^+ (voir figure du mémoire précédent[4]); isotherme de 25°). Le point V des figures 1, 2, 3 et 4 est le point figuratif d'une dissolution saturée de KNO_3 dans l'acide nitrique anhydre (système K^+–H^+–NO_3^-–H_2O). Il suffit d'ajouter à cette solution une très faible quantité de $Ca(NO_3)_2$ pour obtenir aussi la saturation en $3Ca(NO_3)_2, KNO_3$ ($D^{3.1.0}$). Le point IV, qui correspond à la saturation simultanée en K^0 et $D^{3.1.0}$ dans HNO_3 anhydre, se trouve très près du point V.

Remarque: Le domaine des solutions anhydres qui longe le côté KNO_3–HNO_3 du triangle est une bande très étroite, dont la largeur correspond à moins de 0,2 équiv.-% Ca^{++}. Pour faire ressortir son existence, nous l'avons dessiné, dans les figures, plus large qu'il n'est en réalité.

La surface de saturation du K^0 montre une pente plus régulière en direction du point figuratif du $Ca(NO_3)_2$. Toutefois la tendance à former un surplomb se dessine nettement (voir fig. 3, Helv. *45*, 193, isotherme de 25°); mais ce surplomb, prévisible à une cote d'eau d'environ 180, se trouve dans une région de saturation métastable. Avant d'arriver au surplomb, la surface du K^0 atteint le domaine de saturation de $D^{1.1.3}$.

L'augmentation de la teneur en HNO_3 des solutions saturées en K^0 et $D^{1.1.3}$ provoque l'abaissement de la ligne à 2 sels $D^{1.1.3} + K^0$. Par contre, la ligne du surplomb se relève. A 18,2 équiv.-% H^+, ces deux lignes ont la même cote d'eau (220 moles H_2O). A partir de ce point, la ligne du surplomb représente des solutions à saturation stable en K^0. Elle continue à monter pour atteindre finalement une cote de 350.

A ce même point, la ligne à 2 sels $D^{1.1.3} + K^0$ passe de la partie supérieure de la surface du K^0 dans la région surplombante. Vue de haut en bas, cette ligne est maintenant masquée par la surface du K^0.

Toutes les autres lignes qui délimitent la surface du K^0 se trouvent entièrement sous le surplomb de celui-ci. Il s'agit d'une courte ligne des solutions saturées en $D^{5.1.10} + K^0$ (de N à M) et de la ligne $D^{3.1.0} + K^0$ qui conduit du point M jusqu'au domaine des solutions anhydres (point IV).

Dans la fig. 3, nous avons marqué les lignes d'égales cotes d'eau (isohydres) échelonnées de 100 en 100. Les isohydres 400, 500, 600....1400 se trouvent dans la partie supérieure (visible) de la surface du K^0; les isohydres 100 et 200 sont sous le surplomb; tandis que l'isohydre 300 commence au-dessus du surplomb, passe par celui-ci et se termine au-dessous. Toutes les isohydres sont presque des droites.

Nous avons indiqué dans la fig. 4 uniquement les isohydres du K^0 dans la partie surplombante. Elles sont construites pour 50, 100, 150, 200 et 250 moles H_2O.

Surface de saturation du $Ca(NO_3)_2, 4H_2O$. L'étude du système limite Ca^{++}–H^+–NO_3^-–H_2O (Fritz[5])) a montré que le domaine de saturation du Ca^4 possède également un surplomb. Dans notre système quaternaire, la région du surplomb est cependant très petite, car il suffit d'introduire une faible quantité de KNO_3 pour provoquer la cristallisation du sel double $D^{5.1.10}$. Sous le surplomb du Ca^4, on rencontre d'abord la très courte ligne à 2 sels $Ca^4 + Ca^3$ (de E à I) qui délimite le domaine du Ca^4 vers le «côté acide». Partant du point à 3 sels $Ca^4 + Ca^3 + D^{5.1.10}$ (point I), la ligne à 2 sels $Ca^4 + D^{5.1.10}$ monte en direction du surplomb du Ca^4, passe par celui-ci et, toujours ascendante, s'éloigne ensuite du côté $Ca(NO_3)_2$–HNO_3 du triangle. Cette ligne prend fin à l'endroit où la saturation en $D^{1.1.3}$ est atteinte. Du point à 3 sels $Ca^4 + D^{5.1.10} + D^{1.1.3}$ (point H), la ligne à 2 sels $Ca^4 + D^{1.1.3}$ conduit au point à 2 sels $Ca^4 + D^{1.1.3}$ du système limite Ca^{++}–K^+–NO_3^-–H_2O.

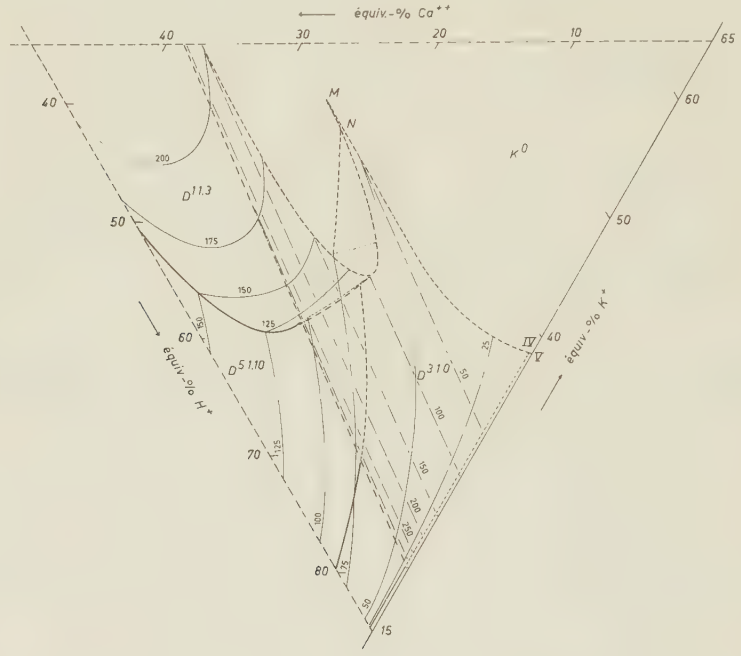


Fig. 4. *Système Ca^{++}–K^+–H^+–NO_3^-–H_2O à 25°.*
Détail: Région des surplombs. Lignes à 2 sels et isohydres.

Les isohydres 225, 250, 275, 300 et 325 construites dans la surface du Ca^4 sont presque des droites parallèles (voir fig. 3). La pente est forte et régulière en direction du KNO_3; vers le côté acide, elle est d'abord faible et devient de plus en plus forte jusqu'au surplomb.

Surface de saturation du $Ca(NO_3)_2, 3H_2O$. Etant donné que la surface du $D^{5.1.10}$ s'étend presque jusqu'au système limite Ca^{++}–H^+–NO_3^-–H_2O, il ne reste qu'une bande très étroite pour le domaine de saturation du $Ca(NO_3)_2, 3H_2O$. Sa largeur ne dépasse pas 0,4 équiv.-% K^+. Dans les figures 1, 2 et 3, la bande est dessinée nettement trop large. La surface évolue vers un surplomb, mais avant de l'atteindre, elle est arrêtée par l'apparition du $Ca(NO_3)_2, 2H_2O$. La ligne à 2 sels $Ca^3 + Ca^2$ est très courte (de F à K).

Surface de saturation de $Ca(NO_3)_2, 2H_2O$. Le domaine de saturation du Ca^2 est également très petit. Il est limité par les points F, K, L et G et prend de nouveau la forme d'une bande très étroite. Il se termine par la très courte ligne à 2 sels $Ca^2 + Ca^0$ (de G à L).

Surface de saturation du $Ca(NO_3)_2$ anhydre. La surface du $D^{5.1.10}$ s'abaisse brusquement dans le domaine représentant des solutions contenant plus de 90 équiv.-% H^+. Elle laisse ainsi la place

pour la surface du Ca^0 qui occupe la région voisine du point figuratif de HNO_3 (points G, L, O, III et II). Cette surface descend avec une très forte pente jusqu'à la cote zéro. Entre l'isohydre zéro de la surface Ca^0 et le côté HNO_3–KNO_3 du triangle, il y a une bande très étroite représentant des dissolutions de KNO_3 et de très peu de $Ca(NO_3)_2$ dans HNO_3 anhydre.

Surface de saturation du $Ca(NO_3)_2, KNO_3, 3H_2O$. Dans le domaine des solutions peu acides, la surface de saturation du $D^{1.1.3}$ est délimitée par les lignes à 2 sels $Ca^4 + D^{1.1.3}$ et $D^{1.1.3} + K^0$. Ces lignes sont presque parallèles. La surface est légèrement convexe; elle s'abaisse vers le côté acide, d'abord avec une faible pente, puis l'inclinaison augmente et la surface aboutit à un surplomb.

Les fig. 2, 3 et 4 montrent que la ligne de surplomb du $D^{1.1.3}$ est presque entièrement masquée par la surface surplombante du K^0.

Sous le surplomb du $D^{1.1.3}$, les lignes $D^{5.1.10} + D^{1.1.3}$ et $D^{1.1.3} + K^0$ se rapprochent et se rencontrent au point à 3 sels $D^{5.1.10} + D^{1.1.3} + K^0$, qui marque la limite de la surface du $D^{1.1.3}$ à une cote de 57,0 (point N).

Les isohydres 225, 200, 175, 150 et 125 se trouvent au-dessus du surplomb, celles de 100 et 75 au-dessous. La ligne du surplomb passe d'une cote 119,5 (sur la ligne $D^{5.1.10} + D^{1.1.3}$) à une cote de 100,0 (sur la ligne $D^{1.1.3} + K^0$).

Surface de saturation du $5Ca(NO_3)_2, KNO_3, 10H_2O$. Pour obtenir la saturation stable en $D^{5.1.10}$, il faut opérer en milieu nitrique de sorte que la solution renferme au moins 24,9 équiv.-% HNO_3 (point H). C'est à partir de cette acidité que la surface du $D^{5.1.10}$ s'élève, dans le diagramme spatial, au-dessus des surfaces de Ca^4 et de $D^{1.1.3}$. Le point le plus élevé se trouve sur la ligne $Ca^4 + D^{5.1.10}$. Sa cote reste légèrement au-dessous de 225 (voir fig. 3).

Du point culminant, on voit se développer une longue crête en direction du point figuratif du HNO_3. La pente est très forte vers les domaines de saturation des nitrates de calcium Ca^4, Ca^3, Ca^2 et Ca^0. Elle est assez faible vers l'intérieur du diagramme de solubilité.

D'après la forme de la surface de saturation de $D^{5.1.10}$ dans le diagramme spatial, il faut admettre que cette surface évolue vers une région surplombante, aussi bien en direction du sommet KNO_3 du triangle qu'en direction du sommet HNO_3. Dans ces deux régions, la ligne de surplomb n'est toutefois pas atteinte, étant donné que les surfaces de saturation respectivement de $D^{1.1.3}$ et de $D^{3.1.0}$ s'intercalent.

Par contre, nous avons trouvé que, au milieu du triangle, il existe un petit domaine de saturation stable dans la surface surplombante du $D^{5.1.10}$. On voit, en effet, que le point à 3 sels $D^{5.1.10} + D^{1.1.3} + K^0$ (point N, cote d'eau 57,0) se trouve à droite de la ligne à 2 sels $D^{5.1.10} + D^{3.1.0}$. A l'endroit où les lignes $D^{5.1.10} + D^{1.1.3}$ et $D^{5.1.10} + D^{3.1.0}$ se croisent (voir fig. 2, 3 et 4) commence le surplomb du $D^{5.1.10}$ qui s'étend jusqu'au point M.

Il est intéressant de constater qu'il existe une ligne commune des surfaces de saturation de $D^{5.1.10}$ et de K^0 (ligne MN) et qu'il est impossible de préparer des solutions simultanément saturées en $D^{1.1.3}$ et $D^{3.1.0}$.

Relevons encore que la ligne à 2 sels $D^{5.1.10} + D^{3.1.0}$ évolue sous trois surplombs: ceux de $D^{5.1.10}$, de $D^{1.1.3}$ et de K^0.

Surface de saturation du $3Ca(NO_3)_2, KNO_3$. La surface du $D^{3.1.0}$ est délimitée par les lignes à 2 sels $Ca^0 + D^{3.1.0}$, $D^{5.1.10} + D^{3.1.0}$ et $D^{3.1.0} + K^0$, ainsi que par une ligne à la cote zéro qui sépare cette surface du domaine des solutions anhydres. Cette ligne (III–IV) se trouve à très petite distance du côté HNO_3–KNO_3 du diagramme.

Le point O (fig. 2 et 3) est le point culminant de la surface du $D^{3.1.0}$ (saturation en $Ca^0 + D^{5.1.10} + D^{3.1.0}$). Le long de la ligne $D^{5.1.10} + D^{3.1.0}$, la cote d'eau passe de 89,4 à 52,2 (point M). De là, la ligne à 2 sels $D^{3.1.0} + K^0$ s'abaisse à la cote zéro. Le point IV représente l'acide nitrique anhydre saturé de K^0 et de $D^{3.1.0}$.

Les isohydres 25, 50 et 75 orientent sur la forme de la surface de $D^{3.1.0}$. Celle-ci ne présente pas de surplomb, et il est probable qu'il n'y en a pas non plus dans le domaine de saturation métastable de ce sel.

Domaine des solutions anhydres non saturées. Etant donné que l'acide nitrique anhydre dissout assez facilement du KNO_3 (voir mémoire précédent[4])), mais seulement de très faibles proportions de sels de calcium, la région des solutions anhydres du système quaternaire Ca^{++}–K^+–H^+–NO_3^-–H_2O a la forme d'une bande très étroite délimitée par les points I, II, III, IV et V (voir fig. 1, 2 et 3). La largeur de la bande n'atteint pas 0,2% de la longueur d'un côté du diagramme.

Conclusions

Le diagramme de solubilité du système quaternaire Ca^{++}–K^{+}–H^{+}–NO_3^{-}–H_2O appartient à un type de diagrammes qu'on ne rencontre que très exceptionnellement. Ceci provient du fait que parmi les 8 phases solides stables à 25°, 4 ont des surfaces de saturation qui possèdent un surplomb (Ca^4, $D^{5.1.10}$, $D^{1.1.3}$ et K^0). Il existe donc plusieurs régions où l'évaporation d'eau d'une solution saturée conduit à des solutions non saturées.

A l'aide des diagrammes des fig. 2 et 3, on peut établir les diverses étapes qu'on observe quand on élimine de l'eau par évaporation, à 25°, d'une solution aqueuse contenant $Ca(NO_3)_2$, KNO_3 et HNO_3.

Voici deux exemples:

A. Solution aqueuse diluée contenant 33,3 éq.-% $Ca(NO_3)_2$, 33,3 éq.-% KNO_3 et 33,3 éq.-% HNO_3. Le point figuratif de cette solution se trouve au milieu du triangle de la figure 2.

Si l'on admet que le corps de fond reste constamment en équilibre avec la solution, l'élimination de l'eau produit successivement les effets suivants:

1) évaporation sans cristallisation jusqu'à saturation en K^0
2) cristallisation de K^0
3) dissolution partielle de K^0
4) cristallisation de $D^{1.1.3}$ + dissolution partielle de K^0
5) dissolution partielle de $D^{1.1.3}$ + dissolution intégrale de K^0
6) dissolution partielle de $D^{1.1.3}$
7) cristallisation de $D^{5.1.10}$ + dissolution partielle de $D^{1.1.3}$
8) cristallisation de $D^{5.1.10}$ + cristallisation de K^0 + dissolution intégrale de $D^{1.1.3}$
9) dissolution partielle de $D^{5.1.10}$ + dissolution partielle de K^0
10) cristallisation de $D^{3.1.0}$ + dissolution intégrale de $D^{5.1.10}$ + dissolution partielle de K^0
11) cristallisation de $D^{3.1.0}$ + cristallisation de K^0
12) cristallisation de $D^{3.1.0}$ + dissolution partielle de K^0

Au cas où le corps de fond est élimine au fur et à mesure qu'il se forme, on observera les étapes suivantes:

1) évaporation sans cristallisation jusqu'à saturation en K^0
2) cristallisation de K^0 jusqu'à ce que le point figuratif de la solution se trouve sur la ligne du surplomb
3) évaporation sans cristallisation jusqu'à saturation en $D^{1.1.3}$
4) cristallisation de $D^{1.1.3}$ jusqu'à saturation en $D^{5.1.10}$
5) cristallisation de $D^{5.1.10}$ jusqu'à saturation en $D^{3.1.0}$
6) cristallisation de $D^{3.1.0}$

B. *Solution contenant 17,5 éq.-% $Ca(NO_3)_2$, 27,5 éq.-% KNO_3 et 55,0 éq.-% HNO_3.* Le point figuratif de cette solution se trouve dans le petit triangle formé par les lignes à 2 sels $D^{5.1.10}$–$D^{1.1.3}$ et $D^{1.1.3}$ + K^0 et la ligne de surplomb du $D^{1.1.3}$ (voir fig. 2).

L'élimination d'eau conduit aux étapes suivantes:

1) évaporation d'eau sans cristallisation
2) cristallisation de K^0
3) dissolution intégrale de K^0
4) évaporation sans cristallisation (solution non saturée)
5) cristallisation de $D^{1.1.3}$
6) dissolution intégrale de $D^{1.1.3}$
7) évaporation sans cristallisation (solution non saturée)
8) cristallisation de $D^{5.1.10}$
9) cristallisation de $D^{3.1.0}$ + dissolution intégrale de $D^{5.1.10}$
10) cristallisation de $D^{3.1.0}$

Les cas où une trajectoire d'évaporation traverse plusieurs fois des domaines de solutions non saturées sont très rares.

Si après chaque étape le corps de fond est séparé de la solution, la trajectoire sera:
1) évaporation sans cristallisation
2) cristallisation de K^0 (jusqu'au surplomb du K^0)
3) évaporation sans cristallisation
4) cristallisation de $D^{1.1.3}$
5) cristallisation de $D^{5.1.10}$
6) cristallisation de $D^{3.1.0}$

Il est évident qu'on peut calculer, à l'aide des diagrammes, les quantités relatives des corps de fond formés à chaque étape.

D'autre part, on peut déduire des diagrammes de solubilité des procédés rationnels de préparation et de décomposition des divers nitrates doubles de calcium et de potassium.

Citons, à titre d'exemple, la transformation du sel $D^{1.1.3}$ en KNO_3 et $D^{5.1.10}$, à 25°, avec un cycle qui donne un rendement de transformation de 100%, selon la réaction globale:

$$5\,[Ca(NO_3)_2, KNO_3, 3H_2O] - 5\,H_2O \rightarrow [5Ca(NO_3)_2, KNO_3, 10H_2O] + 4\,[KNO_3]$$
(solide) (solide)

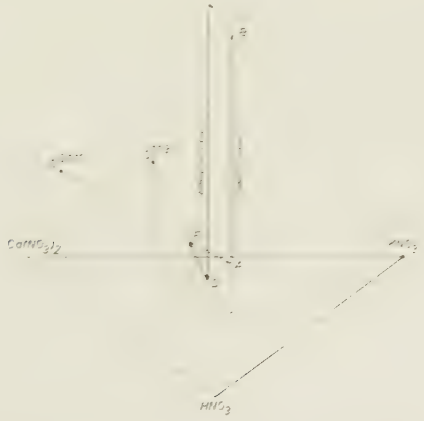


Fig. 5. *Décomposition du $D^{1.1.3}$ en KNO_3 et $D^{5.1.10}$.*

Admettons qu'on dispose d'une solution A dont les coordonnées sont celles du point M du diagramme de la figure 2 (solution saturée de $D^{5.1.10} + D^{3.1.0} + K^0$). On ajoute de l'eau (A → B de la fig. 5) pour provoquer, à 25°, la cristallisation de K^0 (B → C). On choisit de préférence une quantité d'eau telle que la solution obtenue ait son point figuratif sur la ligne du surplomb de K^0. Après séparation du K^0 cristallisé, on évapore une certaine quantité d'eau (C → D), on ajoute, à 25°, du $D^{1.1.3}$ (D → E) en quantité appropriée, puis on laisse cristalliser le $D^{5.1.10}$, à 25°, (E → A) pour obtenir une solution-mère de la composition de la solution A employée.

Il est évident qu'on peut utilisier d'autres solutions auxiliaires que la solution A. Deux seules conditions doivent être remplies:

a) Le point figuratif de cette solution doit appartenir à la surface de saturation de $D^{5.1.10}$.

b) Il doit se trouver sous le surplomb du K^0.

RÉSUMÉ

1) L'étude du système quaternaire Ca^{++}–K^+–H^+–NO_3^-–H_2O a montré que, à 25°, les composés suivants peuvent exister comme phases solides stables en équilibre avec des solutions aqueuses contenant $Ca(NO_3)_2$, KNO_3 et HNO_3:

$Ca(NO_3)_2, 4H_2O$ (Ca^4); $Ca(NO_3)_2, 3H_2O$ (Ca^3); $Ca(NO_3)_2, 2H_2O$ (Ca^2);
$Ca(NO_3)_2$ (Ca^0); KNO_3 (K^0); $5Ca(NO_3)_2, KNO_3, 10H_2O$ ($D^{5.1.10}$);
$Ca(NO_3)_2, KNO_3, 3H_2O$ ($D^{1.1.3}$) et $3Ca(NO_3)_2, KNO_3$ ($D^{3.1.0}$).

2) Le diagramme de solubilité de ce système est établi pour 25°. Il est composé de 9 régions distinctes, dont 8 représentent des solutions saturées des 8 sels mentionnés ci-dessus; la 9me région correspond à des solutions anhydres obtenues par dissolution de KNO_3 et de faibles quantités de $Ca(NO_3)_2$ dans HNO_3 à 100%.

3) Les surfaces de Ca^4, $D^{5.1.10}$, $D^{1.1.3}$ et K^0 possèdent des surplombs. A cause de cette particularité, le diagramme est d'un type très spécial, comme on ne le rencontre que très exceptionnellement. Les surplombs de $D^{5.1.10}$ et de $D^{1.1.3}$ se trouvent sous la partie surplombante du K^0.

4) Quelques applications du diagramme sont discutées.